

#4 9/6/00
9/

Patent

Attorney's Docket No. 030662-047

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)

Makoto YAMADA et al)

) Group Art Unit: 1714

Application No.: 09/409,338)

) Examiner: C. Shosho

Filed: September 30, 1999)

For: JET PRINTING INK AND INK-JET
RECORDING METHOD)



RECEIVED
AUG 28 2000
TCLUD MAIL ROOM

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 10-278023

Filed: September 30, 1998.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: August 25, 2000

By: _____

Jonathan D. Baskin
Registration No. 39,499

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第278023号

出 願 人

Applicant (s):

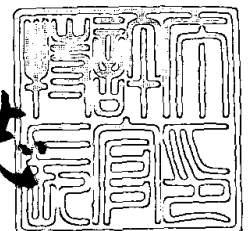
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
AUG 28 2000
1C1100 MAIL ROOM

1999年 5月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-30283

【提出日】 平成10年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00
B41M 5/00

【発明の名称】 インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 山田 真人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 藤原 淑記

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100073874

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 萩野 平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100066429

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 深沢 敏男

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

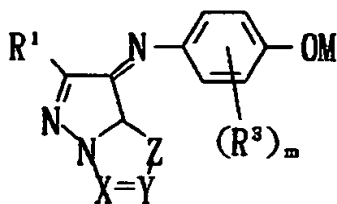
【請求項1】 少なくとも染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、3級アミノ基又は含窒素複素環部を含有するポリマーを含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項2】 該3級アミノ基又は含窒素複素環部は4級カチオン基を含有するポリマーであること特徴とする請求項1記載のインクジェット用インク。

【請求項3】 該染料の少なくとも1つが下記一般式1～4で表される化合物であることを特徴とする請求項1及び2記載のインクジェット用インク。

一般式1

【化1】



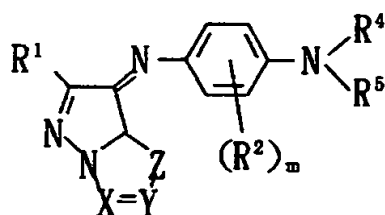
式中、 R^1 及び R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基である。（該置換基においてベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい）。 m は0～4の整数を表し、2～4の場合には R_3 はそれぞれ同じであっても異

なっているも良い。

X、YおよびZは、それぞれ独立に=N-または =CR^2 -であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、XとYまたはYとZが共に =CR^2 -である場合は、二個の R^2 が結合して環を形成してもよい。そして、Mは、水素原子、解離状態にある無機塩基、第1アミン、第2アミンまたは第3アミンである。

一般式 2

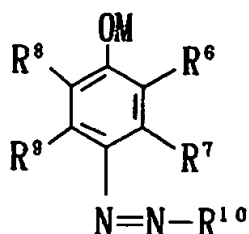
【化 2】



$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、X、Y及びZは化1と同一のものを表す。 R^4 及び R^5 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、 R^4 、 R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^3 と R^4 あるいは R^3 と R^5 が互いに結合して環を形成していてもよい。

一般式 3

【化 3】

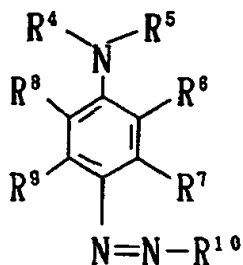


式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイ

ルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホである。尚、 R^8 と R^9 とが結合して芳香族環またはヘテロ環を形成していても良い。 R^{10} は、不飽和ヘテロ環基である。M は、水素原子、解離状態にある無機塩基、第 1 アミン、第 2 アミンまたは第 3 アミンである。

一般式 4

【化 4】



式中、 $R^4 \sim R^{10}$ は一般式 2 及び 3 と同一のものである。

【請求項 4】 3 級アミノ基又は含有窒素複素環部及びこれらの 4 級カチオン基を含有するポリマーの平均分子量が 1000 以上 100000 以下であることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載のインクジェット用インク。

【請求項 5】 3 級アミノ基又は含有窒素複素環部及びこれらの 4 級カチオン基を含有するポリマーをの含有量が 0.1 重量%以上 50 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載のインクジェット用インク。

【請求項 6】 25 度での粘度が 50 cp 以下であることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載のインクジェット用インク。

【請求項 7】 請求項 1 および 2 に記載のインクジェット用インクを、液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット用インク、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、さらにカラー記録が容易であることから、急速に普及し、さらに発展しつつある。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0003】

インクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。さらにこれらのインクは印字される受像材料の種類によらず色相が良好であり堅牢性、定着性等が優れていることが望ましい。しかしながら、異なる受像材料を用いた場合、これらの要求を満足することが困難であり、改良することが強く望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は優れた堅牢性を示し、その特性が受像材料の種類によらず優れているインクジェット用インクを提供することである。さらに本発明の目的は色相に優れその特性が受像材料の種類によらず優れているインクジェット用インクを提供することである。本発明の別の目的は定着性が良く滲みにくいイ

ンクジェット用インクを提供することでもある。尚、本発明の目的は上記の課題を解決するインクジェット記録方法を提供するものでもある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、水溶性染料を有する水性インクジェット記録用記録液において、3級アミノ基又は含有窒素複素環部を含有するポリマーやこれらの4級カチオン基を含有するポリマーを含むことを特徴とするインクジェット用インクをより達成された。

【0006】

【発明の実施の形態】

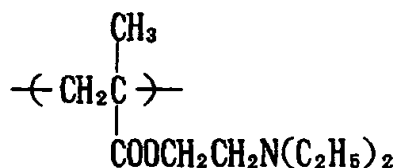
本発明のインクジェット用インクは3級アミノ基、含有窒素複素環部を含有するポリマーやこれらの4級カチオン基を含有するポリマーを含有する事を特徴とする。

3級アミノ基を有するビニルモノマー単位を含むホモポリマーやコポリマーの好ましい具体例としては以下のものがあげられる。モノマー単位の数字はモル%を表す（以下同じ）。

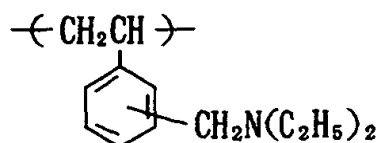
【0007】

【化5】

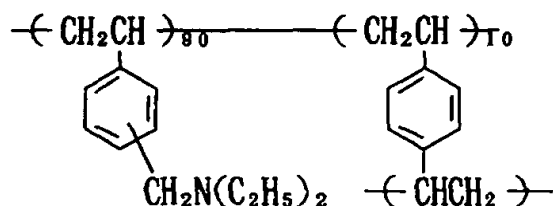
a-1



a-2



a-3



【0008】

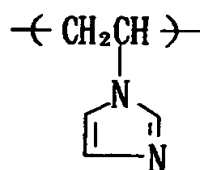
など。

三級イミダゾール基を有するビニルモノマー単位を含むホモポリマーやコポリマーの具体例としては、米国特許第4,282,305号、同第4,115,124号、同第3,148,061号、特開昭60-118834号、同60-122941号などに記載されているものを含め、以下のものが挙げられる。

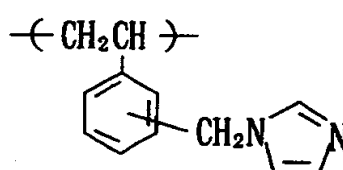
【0009】

【化6】

(A-4)



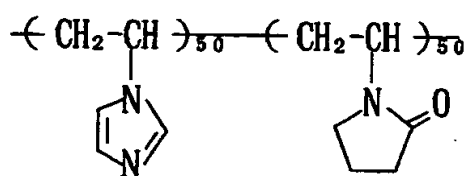
(A-5)



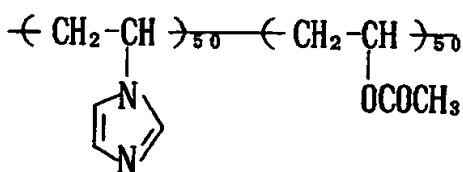
【0010】

【化7】

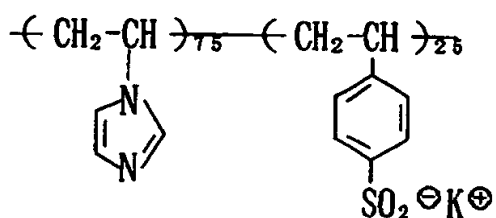
(A-6)



(A-7)

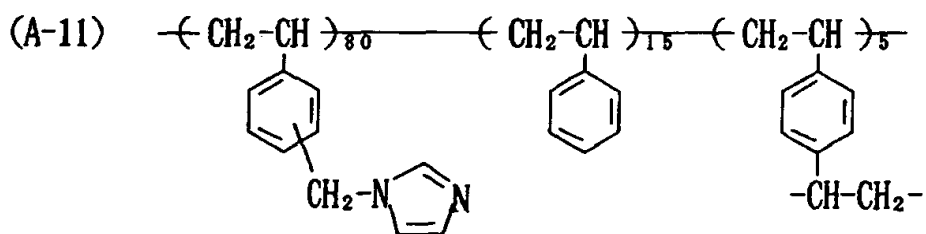
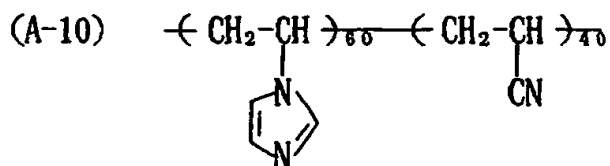
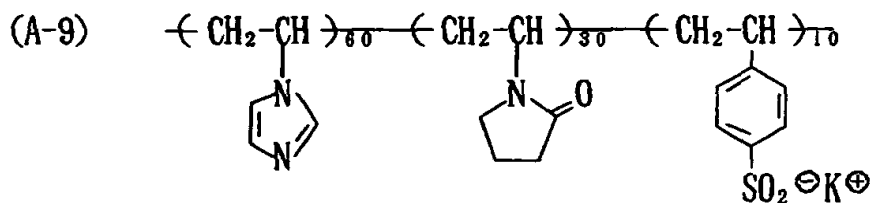


(A-8)



【0011】

【化 8】



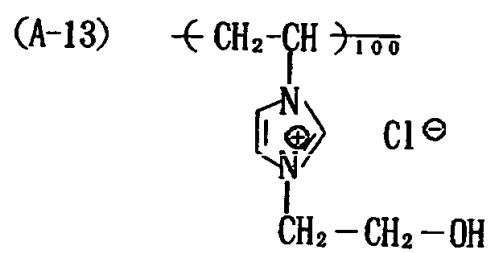
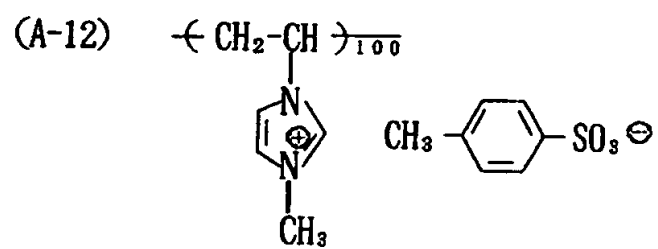
【0012】

など。

4級イミダゾリウム塩を有するビニルモノマー単位を含むホモポリマーやコポリマーの好ましい具体例としては、英国特許第2,056,101号、同第2,093,041号、同第1,594,961号、米国特許第4,124,386号、同第4,115,124号、同第4,273,853号、同第4,450,224号、特開昭48-28325号などに記載されているものを含め以下のものが挙げられる。

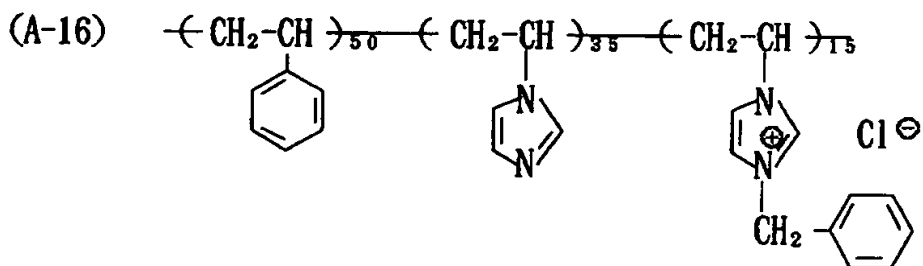
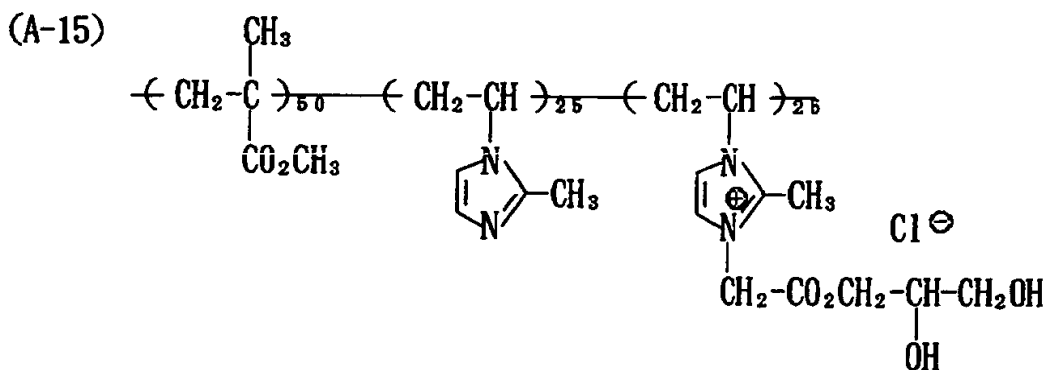
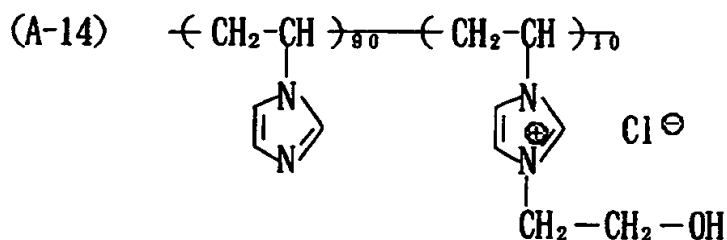
【0013】

【化9】



【0014】

【化 10】



【0015】

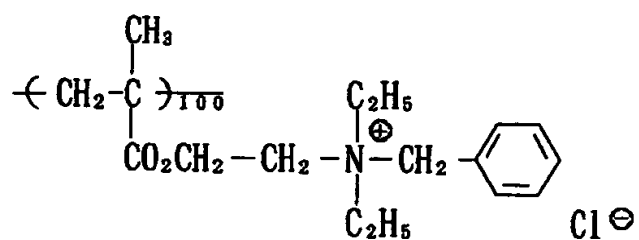
など。

その他、四級アンモニウム塩を有するビニルモノマー単位を含むホモポリマーやコポリマーの好ましい具体例としては、米国特許第3,709,690号、同第3,898,088号、同第3,958,995号、特開昭60-57836号、同60-60643号、同60-122940号、同60-122942号、同60-235134号などに記載されているものを含め以下のものがあげられる。

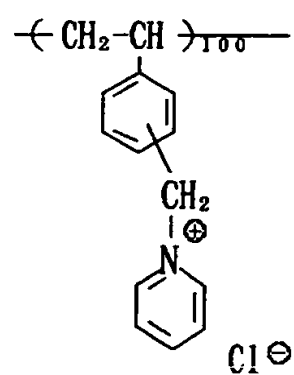
【0016】

【化 1 1】

(A-17)

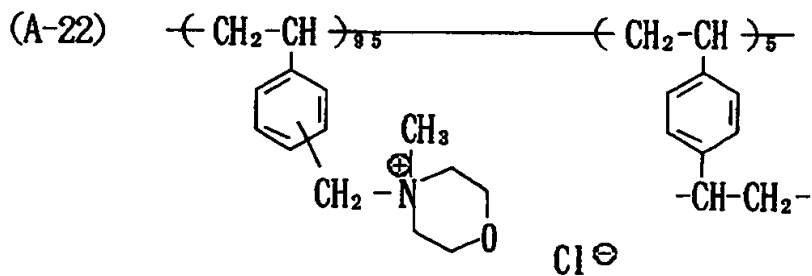
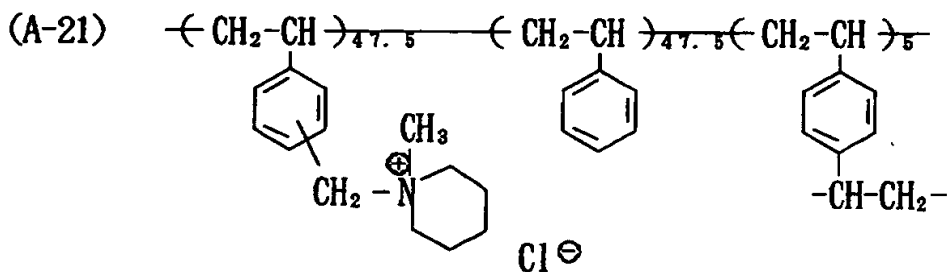
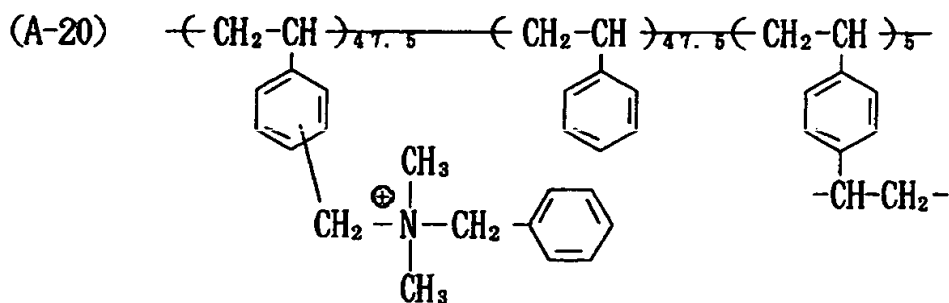
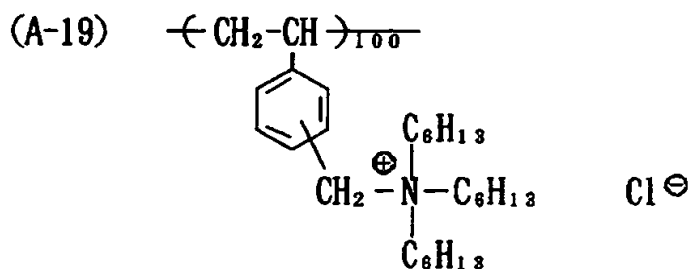


(A-18)



【0017】

【化 12】



【0018】

など。

その他、米国特許第2,548,564号、同第2,484,430号、同第3,148,161号、同第3,756,814号明細書等に記載されているビニルピリジンポリマー、およびビニルピリジニウムカチオンポリマー；米国特許第3,625,694号、同第3,859,096号、同第4,128,538号、英国特許第1,277,453号明細書等に記載されているゼラチン等と架橋可能なポリマー；米国特許第3,958,995号、同第2,721,852号、同第

2,798,063 号、特開昭54-115228号、同54-145529号、同54-26027 号明細書等
に開示されている水性ゾル型化合物；米国特許第4,168,976 号（特開昭54-1373
33号）明細書等の開示の染料と共有結合を行うことのできる反応性化合物；さら
に米国特許第3,709,690 号、同第3,788,855 号、同第3,642,482 号、同第3,488,
706 号、同第3,557,066 号、同第3,271,147 号、同第3,271,148 号、特開昭50-
71332 号、同53-30328 号、同52-155528号、同53-125 号、同53-1024号明細
書に開示してある化合物を挙げることが出来る。その他、米国特許第2,675,316
号、同第2,882,156 号明細書に記載の化合物も挙げることができる。

【0019】

本発明において3級アミノ基又は含有窒素複素環部及びこれらの4級カチオン
基を含有するポリマーの平均分子量は1000以上100000以下であること
が好ましく、5000以上50000以下であることがより好ましい。

本発明においてこれらの化合物はインクジェット用インク中で0.1重量%以
上50重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以上20重量%以下であ
ることがより好ましい。

さらにこれらの化合物を用いたインクの粘度は25度において50cp以下である
ことが好ましく、20cp以下であることがより好ましい。また、色素に対する添加
量は3級アミン及び含窒素複素環部とこれらの4級カチオン基部分が0.1～1
00当量、更に1～50当量であることが更に好ましい。

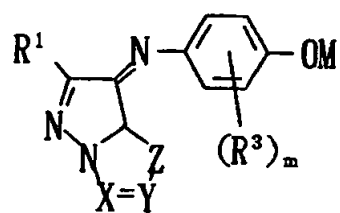
尚、これらのポリマーは2種以上を併用することもできる。

本発明において水溶性染料は下記の一般式1～4で表される化合物であることが
好ましい。

一般式1

【0020】

【化 13】

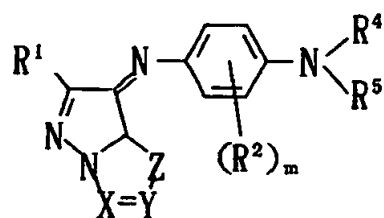


【0021】

一般式 2

【0022】

【化 14】

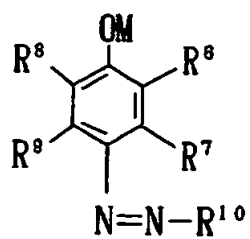


【0023】

一般式 3

【0024】

【化 15】

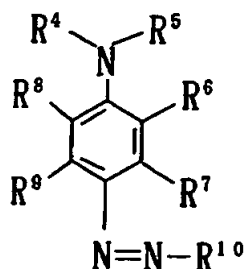


【0025】

一般式 4

【0026】

【化 16】



【0027】

式中、 R^1 及び R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基である。（該置換基においてベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい）。 m は 0～4 の整数を表し、2～4 の場合には R^3 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

X 、 Y および Z は、それぞれ独立に $=\text{N}-$ または $=\text{C}\text{R}^2-$ であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、 X と Y または Y と Z が共に $=\text{C}\text{R}^2-$ である場合は、二個の R^2 が結合して環を形成してもよい。そして、 M は、水素原子、解離状態にある無機塩基、第 1 アミン、第 2 アミンまたは第 3 アミンである。

【0028】

R^4 及び R^5 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、ア

リール基を表し、 R^4 、 R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^3 と R^4 あるいは R^3 と R^5 が互いに結合して環を形成していてもよい（一般式 2 及び 4 において $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つに水溶性基を有することが好ましい。
)

式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホである。尚、 R^8 と R^9 とが結合して芳香族環またはヘテロ環を形成していても良い。 R^{10} は、不飽和ヘテロ環基である。

【0029】

式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基であり；ベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよく；X、Y および Z は、それぞれ独立に $=N-$ または $=CR^2-$ であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロア

ルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリー
ルオキシ基であり、XとYまたはYとZが共に $=CR^2$ である場合は、二個の
 R^2 が結合して環を形成してもよく；そして、Mは、解離状態にある無機塩基、
第1アミン、第2アミンまたは第3アミンである。

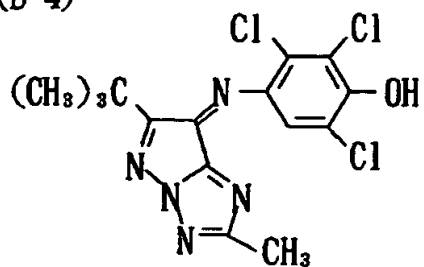
【0030】

これらの化合物について詳細は特願平10-178188号、特願平9-36
3419号特願平9-324877号等に詳細に記載されている。以下に本発明
に使用できる一般式1～4で表される染料の具体例を示すが、本発明はこれらに
限定されるものではない。

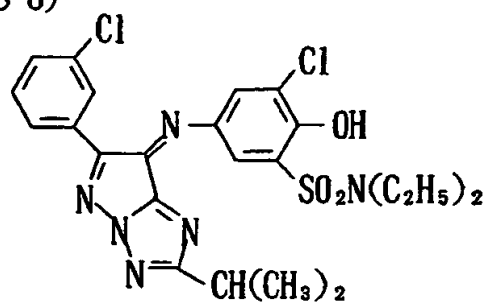
【0031】

【化 17】

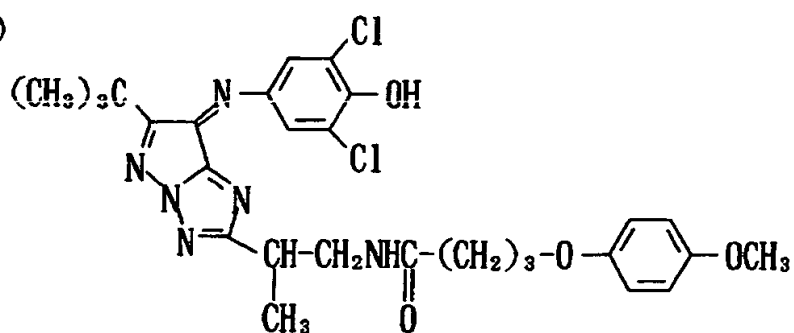
(B-4)



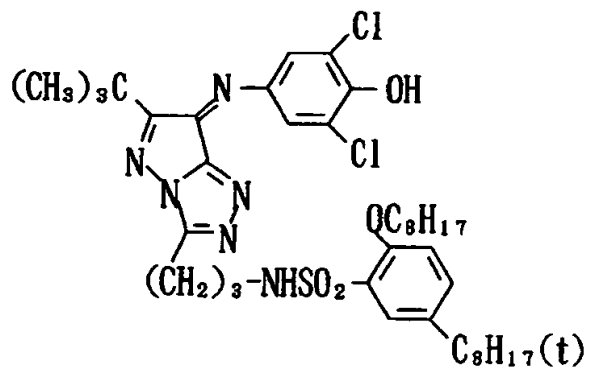
(B-8)



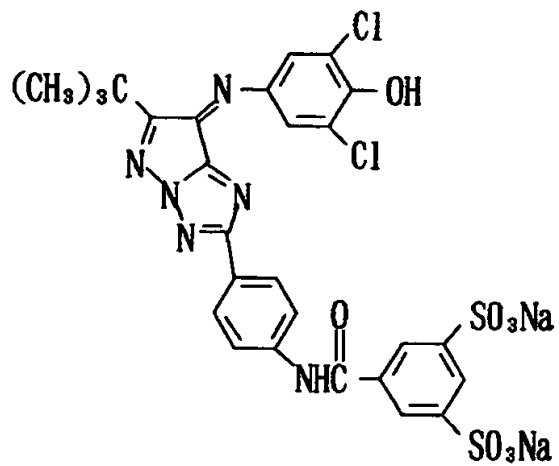
(B-9)



(B-18)



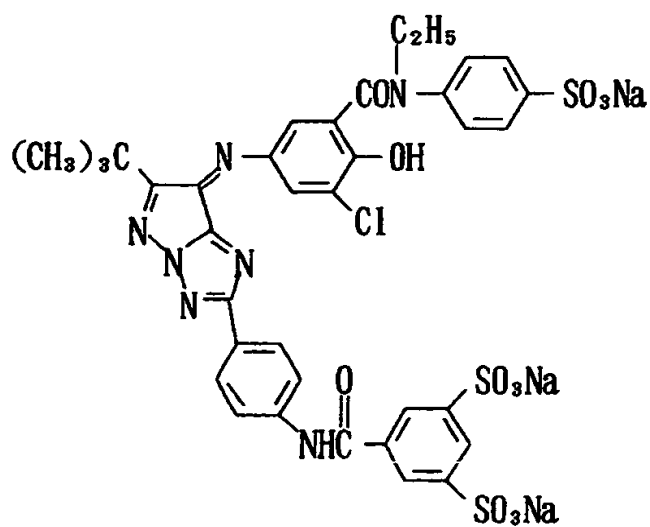
(B-28)



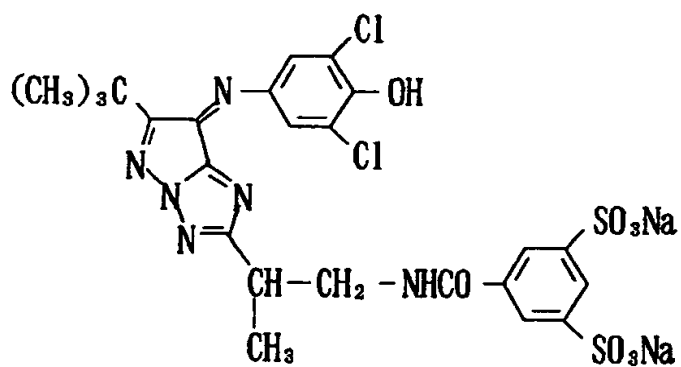
【0032】

【化 18】

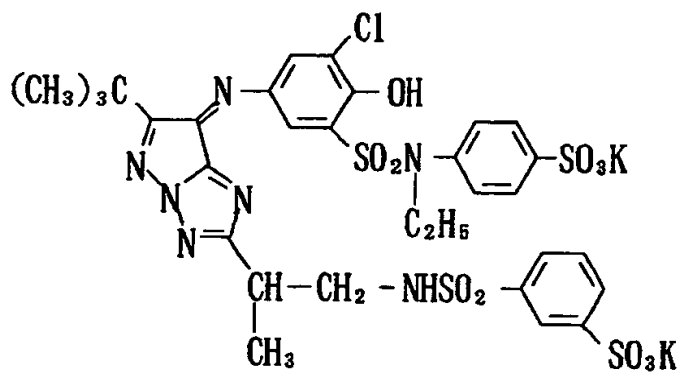
(B-30)



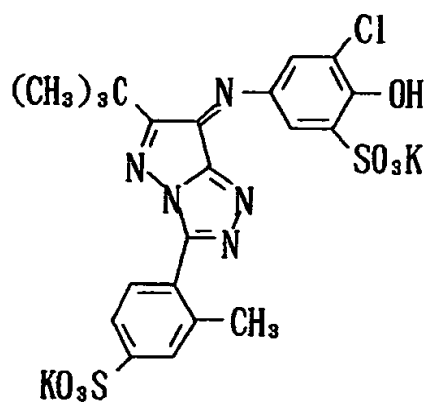
(B-31)



(B-34)



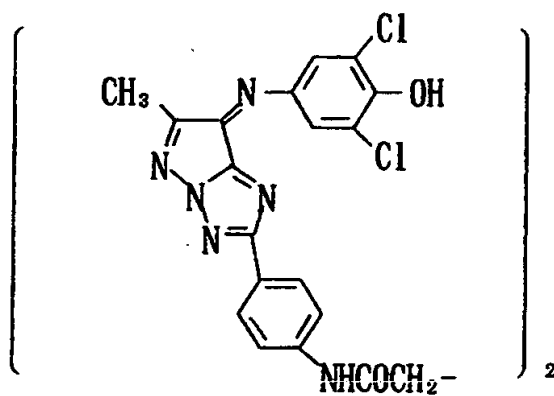
(B-38)



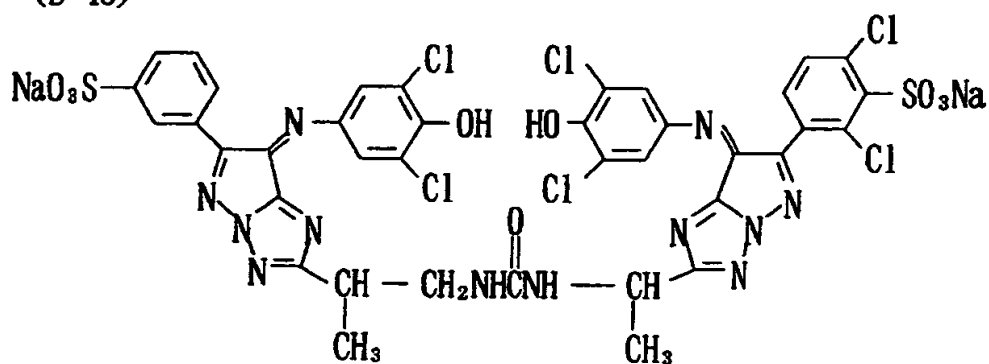
【0033】

【化19】

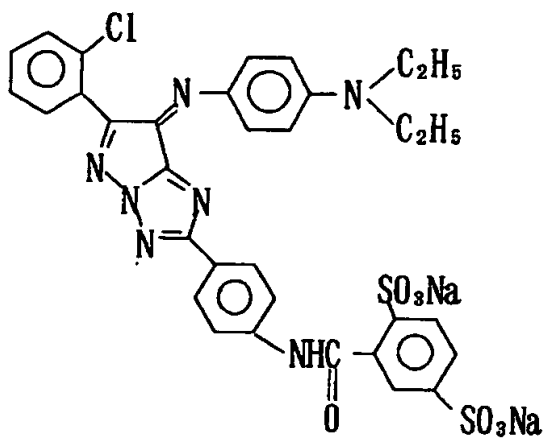
(B-42)



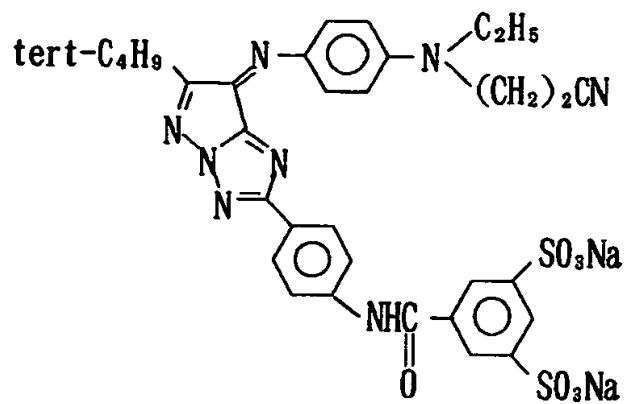
(B-43)



(C-3)

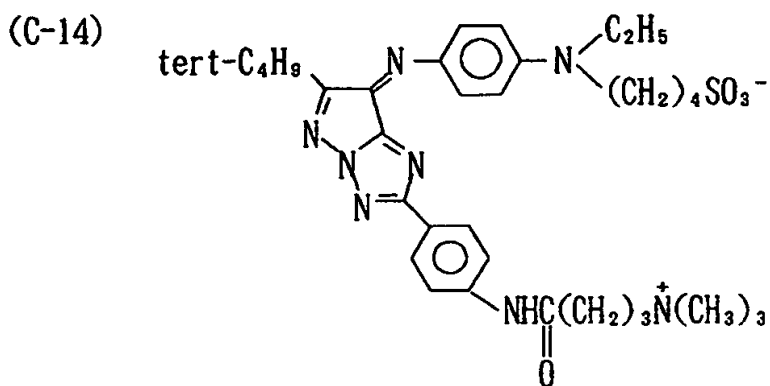
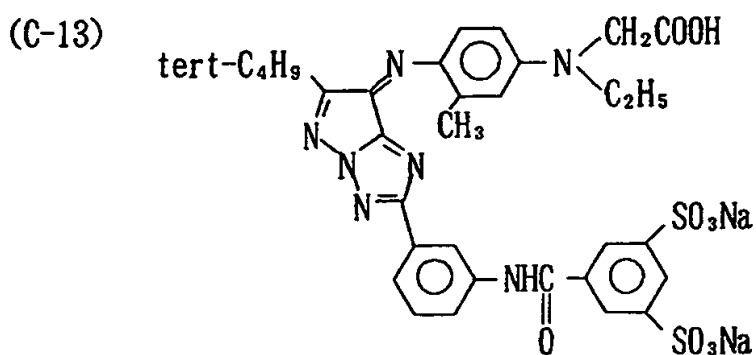
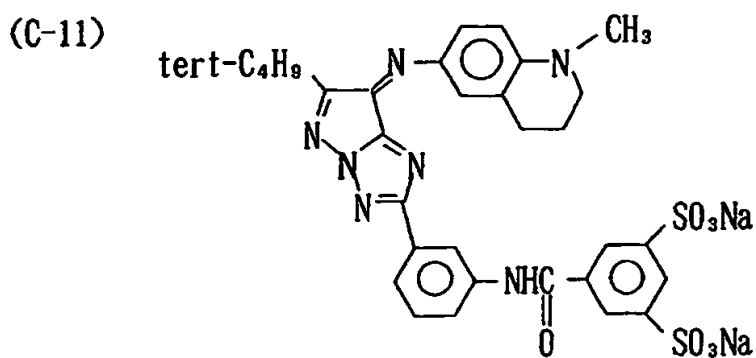
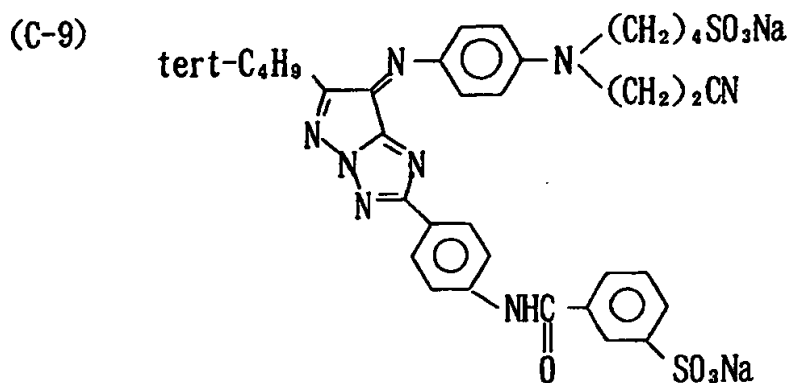


(C-8)



【0034】

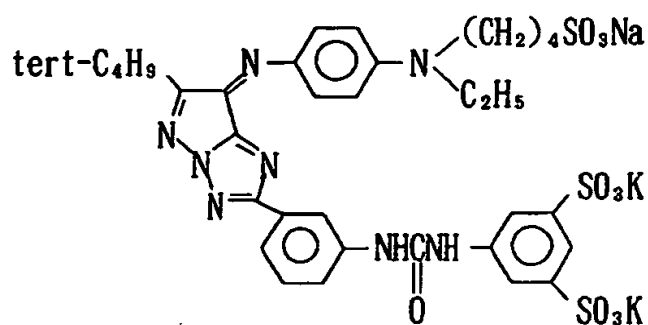
【化20】



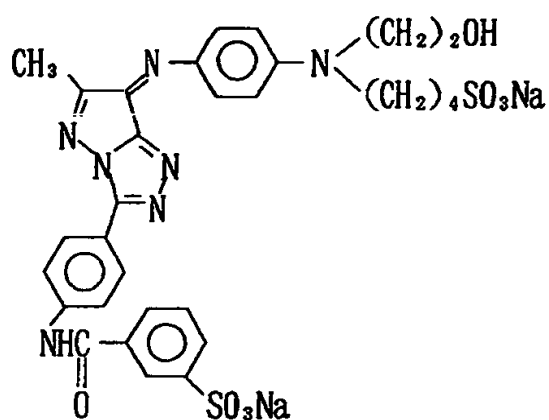
【0035】

【化 21】

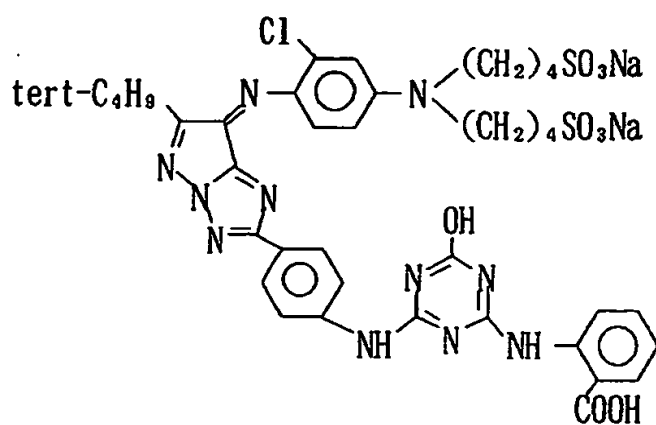
(C-21)



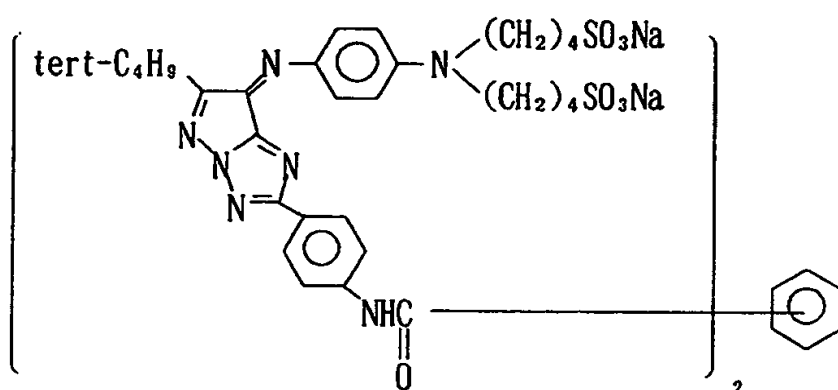
(C-25)



(C-31)

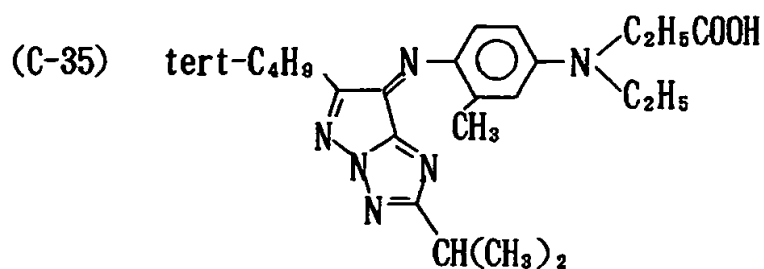


(C-32)

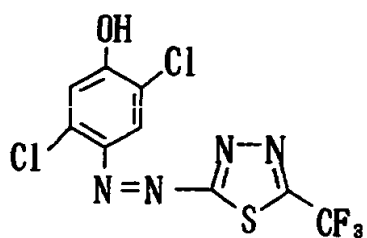


(P 置換体である)

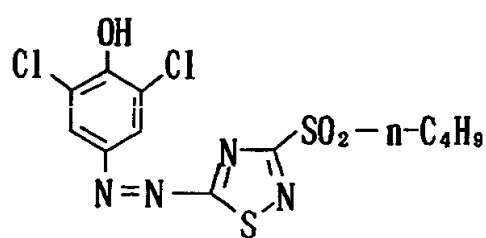
【化 2 2】



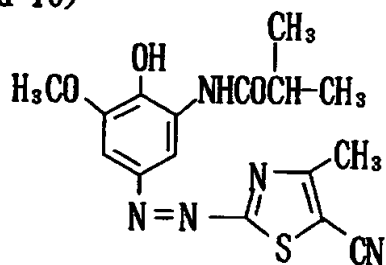
(d-2)



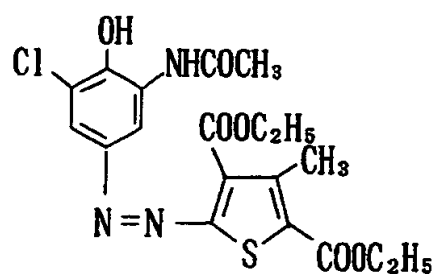
(d-5)



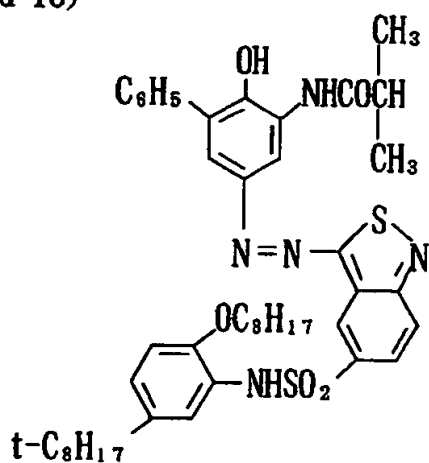
(d-10)



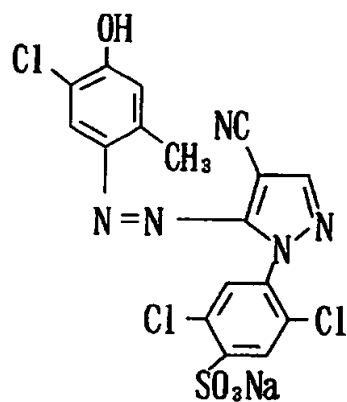
(d-13)



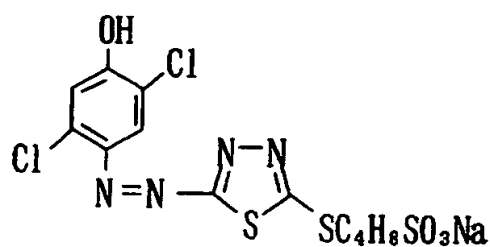
(d-18)



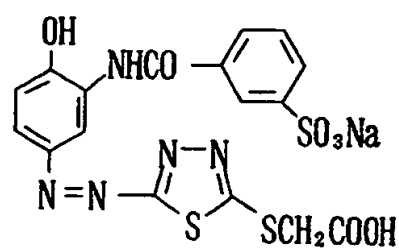
(d-21)



(d-26)



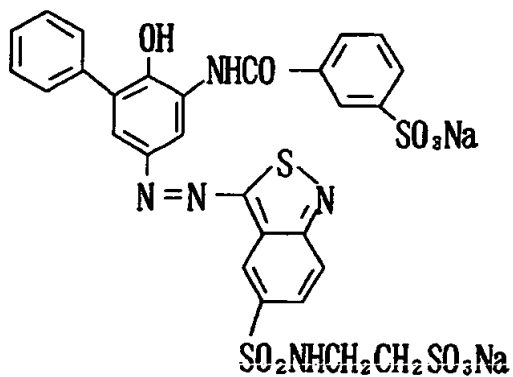
(d-35)



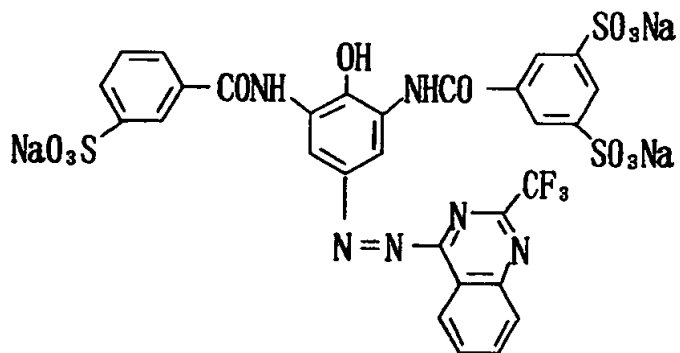
【0037】

【化23】

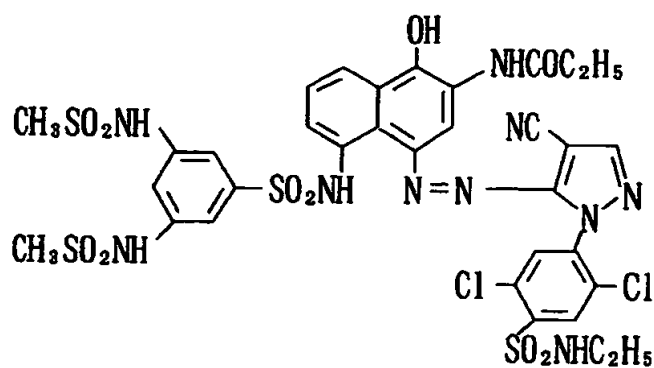
(d-37)



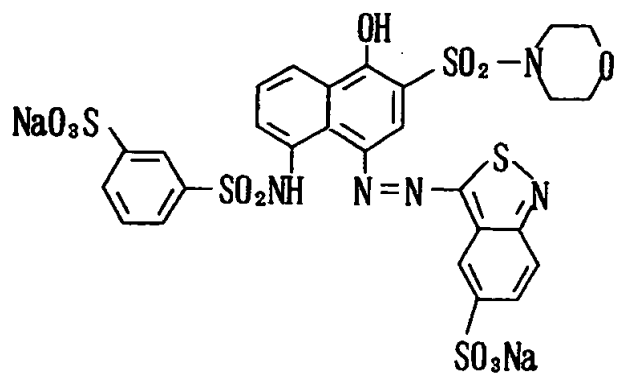
(d-42)



(d-53)



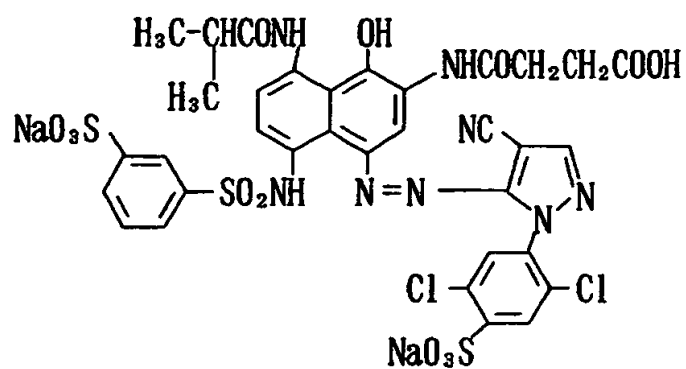
(d-55)



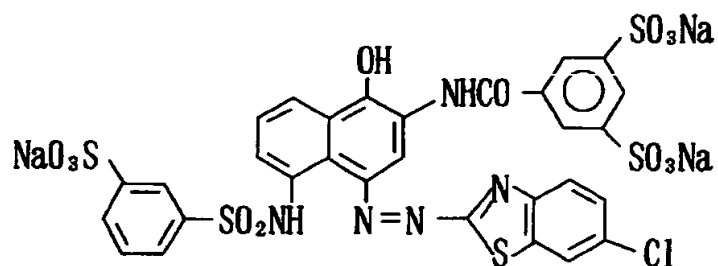
【0038】

【化 24】

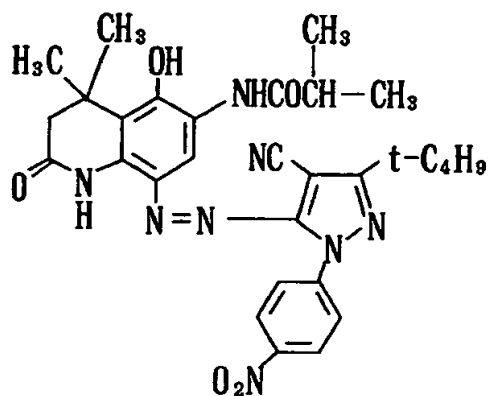
(d-64)



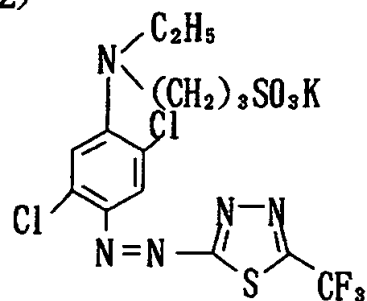
(d-69)



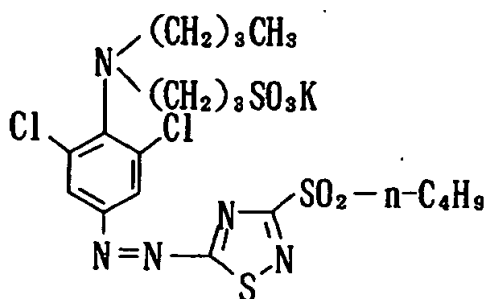
(d-71)



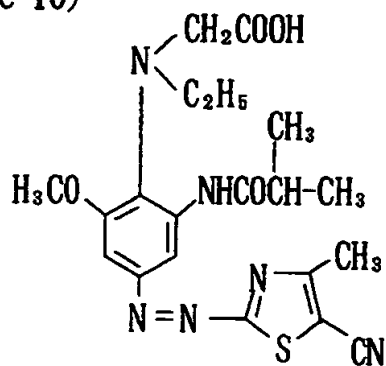
(e-2)



(e-5)



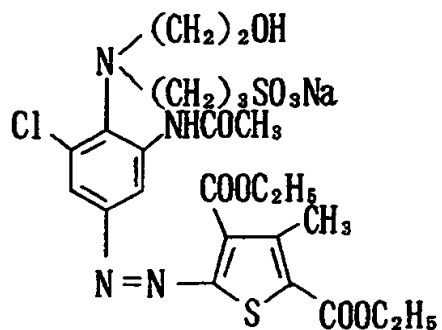
(e-10)



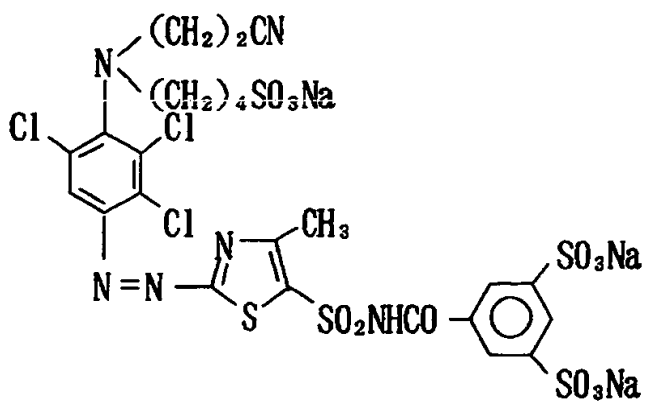
【0039】

【化 25】

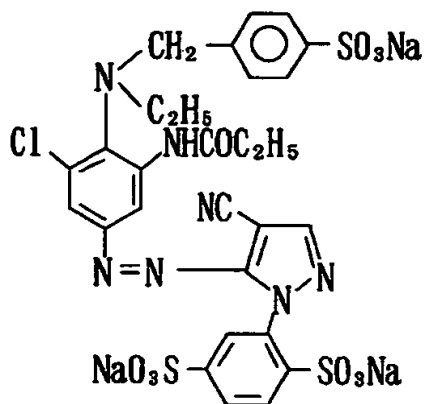
(e-13)



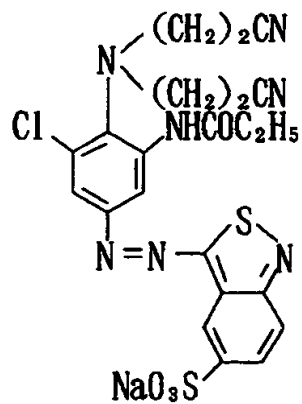
(e-22)



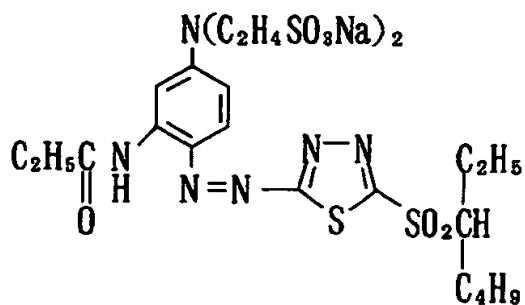
(e-24)



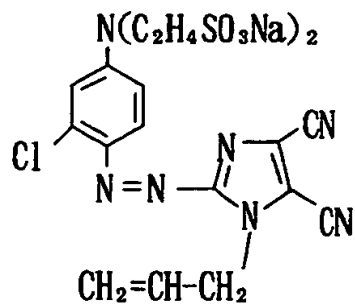
(e-25)



(e-37)



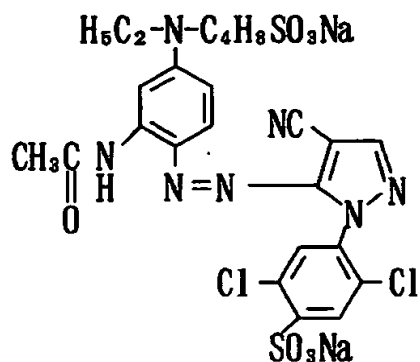
(e-42)



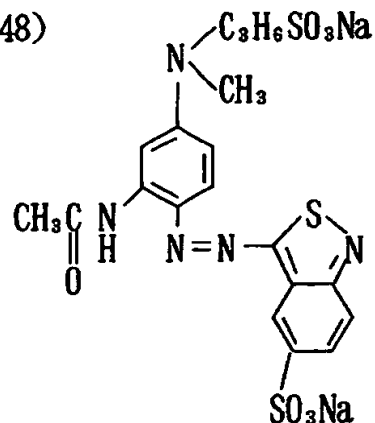
【0040】

【化 26】

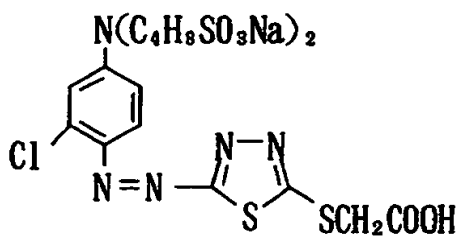
(e-47)



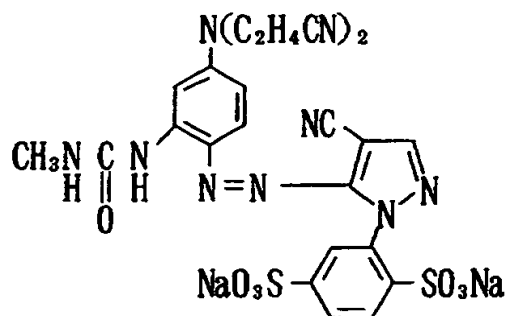
(e-48)



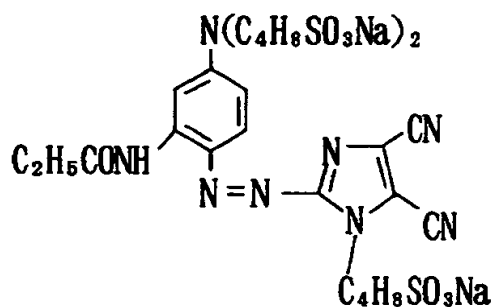
(e-51)



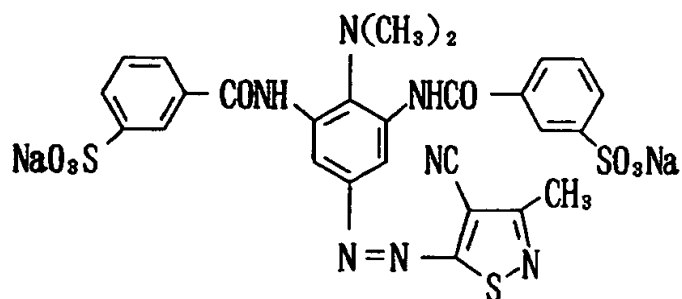
(e-56)



(e-60)



(e-66)



【0041】

これらの染料は単独で用いても良いし2種以上を併用することもできる。これらの染料はインク中に0.1重量%以上30重量%以下で用いられることが好まし

い。

尚、これの染料は主としてマゼンタやシアンの色相を示し、カラー画像を得るためには他の色相の染料を用いることができる。その例としては特願平 8-253593 号等に記載されているものを挙げることができる。

【0042】

インクジェット記録方法には、水性インクを用いる方法や油性インクを用いる方法、および（室温での）固体インクを用いる方法がある。

本発明において好ましい態様は水性インクを用いる方法である。

【0043】

水性インクの媒体は、主に水である。水と水混和性有機溶剤との混合物を用いてもよい。水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、

テトラメチルプロピレンジアミン) およびその他の極性溶媒 (例、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン) が含まれる。

【0044】

水に加えて、二種類以上の水混和性有機溶剤を併用してもよい。

色素を水性溶媒 (水または水と水混和性有機溶剤との混合溶媒) に溶解することで、水性インクを調製できる。色素を水性溶媒中に分散して、水性インクを調製してもよい。分散においては、分散機 (例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル) を用いて、色素を微粒子とすることが好ましい。有機溶媒に色素を溶解してから、その溶液を水性溶媒中に乳化してもよい。乳化においては、適当な分散剤 (乳化剤) や界面活性剤を使用できる。水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平 5-148436 号、同 5-295312 号、同 7-97541 号、同 7-82515 号、同 7-118584 号の各公報に記載がある。

【0045】

油性インクの媒体は、通常有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の例には、アルコール (例、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコール)、グリコール類 (例、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート)、ケトン (例、

ベンジルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン）、エーテル（例、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル）、エステル（例、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-2-メトキシエチル、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、桂皮酸3-ヘキセニル）、炭化水素系溶剤（例、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デカリン、1-アミルベンゼン、ジメチルナフタリン）およびその他の極性溶剤（例、アセトニトリル、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N，N-ジエチルドデカンアミド）が含まれる。

【0046】

二種類以上の有機溶剤を混合して使用してもよい。

有機溶剤に色素を溶解することで、油性インクを調製できる。また、色素を有機溶剤中に分散することで、油性インクを調製してもよい。分散においては、適当な分散剤を使用できる。油性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平3-231975号および特表平5-508883号の各公報に記載がある。

【0047】

固体インクの媒体としては、室温では固体であり、インクの加熱噴射時には溶融して液状となる相変化溶媒を使用する。相変化溶媒の例には、天然ワックス（例、蜜ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン

、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム)、合成ワックス(例、ポリエチレンワックス)、塩素化炭化水素、有機酸(例、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸)、アルコール(例、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリスルアルコール、テトラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタリルアルコール、メシセリン、ヘキサンジオール、デカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコール)、フェノール(例、ビスフェノールA、p- α -クミルフェノール)、有機酸エステル(例えば、上記有機酸とグリセリン、エチレングリコールまたはジエチレングリコールとのエステル)、コレステロール脂肪酸エステル(例、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール)、糖脂肪酸エステル(例、ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース)、ケトン(例、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ステアロン、ラウロン)、アミド(例、オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N,N-エチレンビスラウリン酸アミド、N,N-エチレンビスステアリン酸アミド、N,N-エチレンビスベヘン酸アミド、N,N-キシリレンビスステアリン酸アミド、N,N-ブチレンビスステア

リン酸アミド、N，N-ジオレイルアジピン酸アミド、N，N-ジオレイルセバシン酸アミド、N，N-ジステアリルセバシン酸アミド、N，N-ジステアリルテレフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド) およびスルホンアミド(例、p-トルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミド)が含まれる。

【0048】

相変化溶媒の相変化温度(通常は融点)は、60乃至200℃であることが好ましく、80乃至150℃であることがさらに好ましい。

色素を、加熱により溶融した相変化溶媒に溶解することで、固体インクを調製することができる。溶解において、適当な結合剤を用いてもよい。色素を溶融した相変化溶媒中に分散して、固体インクを調製してもよい。分散において、適当な適当な分散剤や結合剤を用いてもよい。固体状のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-186723号、同7-70490号の各公報に記載がある。

インクジェット用インクには、染料に加えて、他の染料を併用してもよい。

インクジェット用インクには、必要に応じて、種々の添加剤を用いることができる。添加剤の例には、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤および界面活性剤が含まれる。これらの詳細については特願平8-253593号等に記載されている。

なお、退色防止剤、紫外線吸収剤は特開平1-171887号、特開平1-13546号及び特開平1-159655号の各公報に記載されている。

【0049】

水性インクおよび油性インクは、粘度を50cP以下に調整することが好ましい。また、水性インクおよび油性インクは、表面張力を20乃至100dyne/cmに調整することが好ましい。

本発明の一般式1～4で表される染料や併用される他の色相の染料は、色素アニオンとして解離あるいは媒染された状態で良好な色相を示す。従って、インクジェット用インクに染料を解離させる成分(例、無機塩基、第1アミン、第2ア

ミンまたは第3アミン)を添加してして使用するか、あるいは受像材料に色素を解離させる成分あるいは色素を媒染する成分(媒染剤)を添加することがより好ましい。媒染剤の例には、無機顔料(例、シリカ顔料、アルミナ顔料)が含まれる。

受像材料中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

【0050】

フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インクおよびイエロー色調インクを用いることができる。また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクを用いてもよい。

インクジェット記録用紙としては、画質および画像保存耐久性の観点から、コート紙を用いることが望ましい。また、ポリマー媒染剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0051】

インクジェット記録方法においては、無機顔料を含有する受像材料を用いることができる。無機顔料の例には、シリカ顔料、アルミナ顔料、二酸化チタン顔料、酸化亜鉛顔料、酸化ジルコニウム顔料、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛顔料、酸

化コバルト顔料、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム顔料、酸化カルシウム顔料、炭酸カルシウム顔料およびムライトが含まれる。二種類以上の無機顔料を併用してもよい。

インクジェット記録方法の受像材料は、親水性バインダーを含む親水性層をインク受容層として有することが好ましい。親水性バインダーとしては、高吸水性ポリマーを用いることが好ましい。親水性バインダーの例には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイド誘導体が含まれる。親水性バインダーについては、特開平 1-161236 号公報の 215～222 頁に記載がある。

【0052】

インクジェット記録方法の受像材料は、マット剤を含むことが好ましい。マット剤については、特開平 1-161236 号公報の 263～264 頁に記載がある。

インクジェット記録方法の受像材料に設けるインク受容性層は、硬膜剤で硬化させることが好ましい。硬膜剤については、特開平 1-161236 号公報の 222 頁に記載がある。

インクジェット記録方法の受像材料の構成層には、界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭 62-173463 号、同 62-183457 号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭 57-9053 号（第 8～17 欄）、特開昭 61-20994 号、同 62-135826 号の各公報に記載がある。

【0053】

受像材料の構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加しても

よい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭 62-245258 号、同 62-1316648 号、同 62-110066 号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

受像材料の構成層に、退色防止剤を添加してもよい。退色防止剤には、酸化防止剤、紫外線吸収剤および金属錯体が含まれる。退色防止剤については、特開平 1-161236 号公報の 225～247 頁に記載がある。

受像材料には、蛍光増白剤を添加してもよい。蛍光増白剤をインクに添加して、外部から受像材料に供給することもできる。

【0054】

受像材料の支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムが特に好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

インクジェット記録方法には、連続方式とオンデマンド方式がある。インクジェットのヘッドの方式には、バブルジェット方式、サーマルジェット方式および超音波を用いた方式がある。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。本発明は、プリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するインクジェット記録方式において、特に効果がある。

【0055】

【実施例】

(水性インクの調製)

下記の成分を 30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した後、平均孔径 0.8 μ 、直径 4.7 mm のマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液 A を調製した。。

【0056】

(インク液 A)

| | |
|-----------------------|--------|
| 染料 F | 4 重量部 |
| ジエチレングリコール | 9 重量部 |
| テトラエチレングリコールモノブチルエーテル | 9 重量部 |
| グリセリン | 7 重量部 |
| ジエタノールアミン | 1 重量部 |
| 水 | 70 重量部 |

【0057】

色素を、下記第 1 表に示すように染料、グリセリン量及び本発明のポリマーを使用する以外は、インク液 A の調製と同様にして、インク液 B～Q を調製した。

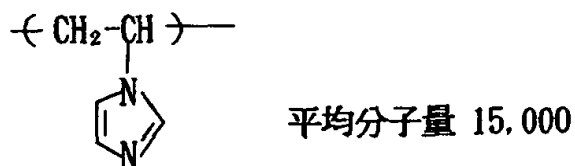
【0058】

【表 1】

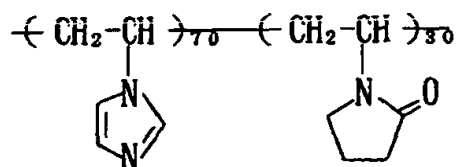
| イ 名 | 染 料 | 剤マ-種及び量 | 剤セリノ 使用量 | 粘度 (cp) | 備 考 |
|--------|------|---------|----------|------------|-----|
| A | F | — | 7 | 5 | 備 考 |
| B | B-28 | — | " | 5 | " |
| C | C-7 | — | " | 5 | " |
| D | D-21 | — | " | 5 | " |
| E | E-47 | — | " | 5 | " |
| F | B-28 | ① 10重量部 | 3 | 5 | 本発明 |
| G | C-7 | " | " | 5 | " |
| H | D-21 | " | " | 5 | " |
| I | E-47 | " | " | 5 | " |
| J | B-28 | ② 10重量部 | 5 | 6 | " |
| K | C-7 | " | " | 6 | " |
| L | D-21 | " | " | 6 | " |
| M | E-47 | " | " | 6 | " |
| N | B-28 | ③ 10重量部 | 2 | 6 | " |
| O | C-7 | " | " | 6 | " |
| P | D-21 | " | " | 6 | " |
| Q | E-47 | " | " | 6 | " |

【化 27】

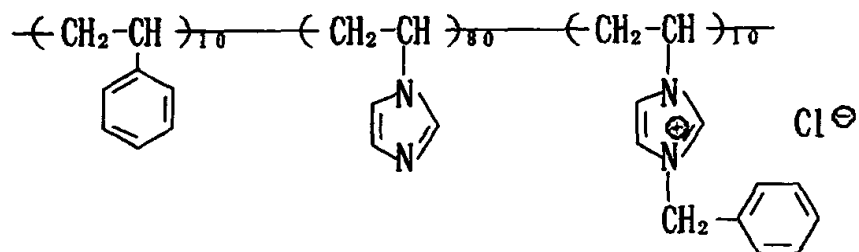
本発明のポリマー①



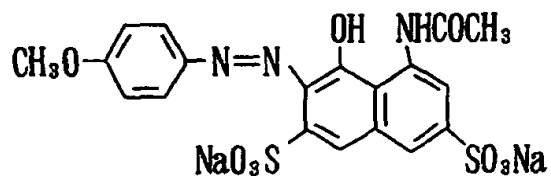
本発明のポリマー②



本発明のポリマー③



色素F



【0060】

(画像記録および評価)

インク液A～Qを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）及びスーパーファイン専用光沢紙（

MJA4S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。

得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については吸収がよりシャープであるほど鮮やかな色相が得られるため、分光光度計にて反射スペクトルを測定し半値幅A（80nm以下）、B（80～100nm）およびC（不可）の三段階で評価した。光堅牢性は、画像を記録した受像材料に、ウェーザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（8万5千ルクス）を3日間間欠照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率が80%以上の場合をA、60～80%の場合をB、全ての濃度で60%未満の場合をCとして評価した。

以上の結果を下記第2表に示す。

【0061】

【表2】

| 例 名 | フォト光沢紙 | | スーパーファイン専用光沢紙 | |
|--------|--------|-----|---------------|-----|
| | 色 相 | 堅牢性 | 色 相 | 堅牢性 |
| A | B | A～B | B～C | B～C |
| B | A | A～B | B | C |
| C | A～B | A～B | C | C |
| D | A | A～B | B | C |
| E | A～B | A～B | C | C |
| F | A | A | A | A～B |
| G | A～B | A | A～B | A～B |
| H | A | A | A | A～B |
| I | A～B | A | A～B | A～B |
| J | A | A | A | A～B |
| K | A～B | A | A～B | A～B |
| L | A | A | A | A～B |
| M | A～B | A | A～B | A～B |
| N | A | A～B | A | B |
| O | A～B | A～B | A～B | B |
| P | A | A～B | A | B |
| Q | A～B | A～B | A～B | B |

【0062】

以上の様に本発明のインクジェット用インクを用いた場合、用いる受像材料によらず、得られた画像は堅牢性が高く、色相も優れていることが分かった。

尚、本発明のインクジェット用インクを用いた場合、得られる画像のにじみが少なく、また水をつけた場合でも画像が流れにくいことが分かった。

【0063】

【発明の効果】

本発明に従うインクジェット用インクより、使用する受像材料によらず、光堅

特平 10-278023

牢性や色相に優れた画像を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な色相および堅牢性の高い画像を形成することができ、しかもその特性が受像材料によらず優れているインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも染料を含有する水性インクジェット記録用記録液においてさらに3級アミノ基、含有窒素複素環部を含有するポリマーを含有する事を特徴とするインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に用いる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100073874

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 萩野 平

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 添田 全一

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

特平 10-278023

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |